



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.12.1998 Patentblatt 1998/50

(51) Int. Cl.⁶: **C07C 1/20**

(21) Anmeldenummer: 98108843.8

(22) Anmeldetag: 15.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstattungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

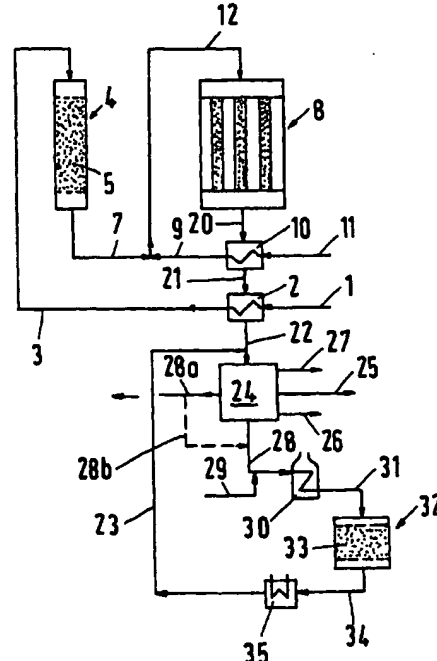
(30) Priorität: 04.06.1997 DE 19723363

(71) Anmelder:
Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
60325 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Higman, Christopher
65824 Schwalbach (DE)
• König, Peter, Dr.
60439 Frankfurt am Main (DE)
• Möller, Friedrich-Wilhelm, Dr.
61381 Friedrichsdorf (DE)
• Holtmann, Hans-Dieter, Dr.
59199 Boenen (DE)
• Koss, Ulrich
64291 Darmstadt (DE)

(54) **Verfahren zum Erzeugen von Ethylen, Propylen und wahlweise auch Butenisomeren aus Methanol und/oder Dimethylether**

(57) Ein Reaktionsgemisch, das Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthält, wird in einem ersten Reaktor an einem ersten formselektiven Katalysator bei Temperaturen im Bereich von 280 bis 570°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 1 bar umgesetzt. Man erhält ein erstes Produktgemisch, welches man durch eine Trenneinrichtung führt, wobei man ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch abzieht und getrennt davon einen an den Benzinkohlenwasserstoffen reichen C₅+-Strom erhält. Der C₅+-Strom wird verdampft und mit Wasserdampf gemischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H₂O:Kohlenwasserstoffe von 0,5:1 bis 3:1 einstellt. Das wasserdampfhaltige Gemisch wird als Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur von 380 bis 700°C in einen zweiten Reaktor geleitet, der einen zweiten formselektiven Katalysator enthält. Aus dem zweiten Reaktor zieht man ein drittes Produktgemisch ab, dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenisomeren mindestens 50 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des dem zweiten Reaktor zugeführten Gemisches beträgt. Das dritte Produktgemisch wird gekühlt und mindestens teilweise in die Trenneinrichtung geführt.



Beschreibung



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von niederen Olefinen mit 2 und 3 C-Atomen im Molekül durch Umsetzen eines Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthaltenden Reaktionsgemisches in einem ersten Reaktor an einem ersten formselektiven Katalysator bei Temperaturen im Katalysatorbereich von 280 bis 570°C und einem Druck im Katalysatorbereich von 0,1 bis 1 bar, wobei man aus dem ersten Reaktor ein C₂- bis C₄-Olefine und Benzin-

kohlenwasserstoffe (C₅₊) enthaltendes erstes Produktgemisch abzieht, welches gekühlt wird.

Ein solches Verfahren ist aus EP 0 448 000 B1 bekannt. Hierbei erzeugt man im ersten Reaktor, der als Röhrenreaktor ausgestaltet ist, ein Olefingemisch mit mindestens 5 Gew.-% Ethylen, mindestens 35 Gew.-% Propylen und höchstens 30 Gew.-% Butylen, bezogen auf die Gesamtkohlenwasserstoffe. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf wirtschaftliche Weise die Ausbeute an Ethylen und Propylen und wahlweise auch Butenisomeren im Produkt erheblich zu steigern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe beim eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, daß man das gekühlte erste Produktgemisch durch eine Trenneinrichtung führt und ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch abzieht und getrennt davon einen an den Benzin-kohlenwasserstoffen reichen C₅₊-Strom erhält, daß man den C₅₊-Strom verdampft und mit Wasserdampf mischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H₂O : Kohlenwasserstoffe von 0,5 : 1 bis 3 : 1 einstellt, daß man das wasserdampfhaltige Gemisch mit einer Eingangstemperatur von 380 bis 700°C in einen zweiten Reaktor leitet, der einen zweiten, formselektiven Katalysator enthält, daß man aus dem zweiten Reaktor ein drittes Produktgemisch abzieht, dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenisomeren mindestens 50 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des dem zweiten Reaktor zugeführten Einsatzgemisches beträgt, und daß man das dritte Produktgemisch kühlt und mindestens teilweise in die Trenneinrichtung führt.

In der Trenneinrichtung kann man wahlweise dafür sorgen, daß das zweite Produktgemisch Butenisomere (C₄) zusätzlich enthält oder mehr oder weniger frei davon ist. Die separat abgetrennten Butenisomere können einerseits als weiteres Produkt verwertet oder zusammen mit dem C₅₊-Strom weiterbearbeitet werden.

Die Umsetzung im ersten Reaktor, der als Röhrenreaktor ausgestaltet ist, ist ausführlich z. B. in EP 0 448 000 B1 beschrieben. Hierbei geht man von Methanol oder auch Dimethylether aus, wobei das dem Röhrenreaktor zugeführte Reaktionsgemisch üblicherweise ein Gewichtsverhältnis Wasser/Methanol oder Wasser/Methanoläquivalente von 0,1 : 1 bis 1,5 : 1 aufweist. Ein "Methanoläquivalent" entspricht nach der Gleichung

einem halben Mol Dimethylether (DME). Das nach der vorstehenden Gleichung gebildete Wasser wird im zuvor genannten Gewichtsverhältnis im Reaktionsgemisch nicht berücksichtigt. Das Verhältnis zwischen Methanoldampf und Dimethyletherdampf kann in weiten Grenzen variieren, d. h. es können im Extremfall 100% Methanol oder aber 100 % DME zusammen mit Wasserdampf in den Röhrenreaktor geleitet werden. Es kann vorteilhaft sein, Methanol zunächst in einem Vorreaktor an einem sauren Katalysator ganz oder teilweise zu DME umzuwandeln, wodurch die Reaktionswärme bei der Umsetzung im Röhrenreaktor niedriger als bei Verwenden eines hohen Methanolanteils ist.

Anstelle des Röhrenreaktors kann man als ersten Reaktor auch einen Wirbelschicht-Reaktor einsetzen, wobei das Wirbelbett mit Kühlelementen zum indirekten Kühlen des körnigen ersten Katalysators versehen ist. Das Reaktionsgemisch dient hierbei der Fluidisierung des Katalysators. Die Wirbelschicht kann als stationäre oder zirkulierende Wirbelschicht ausgestaltet sein.

Ein für die Umsetzung im ersten Reaktor geeigneter Zeolith-Katalysator ist ebenfalls in EP 0 448 000 B1 beschrieben. Es handelt sich hierbei um einen Protonen enthaltenden Katalysator vom Pentasil-Typ mit einem Alkaligehalt von weniger als 380 ppm und vorzugsweise weniger als 200 ppm. Dieser Katalysator weist einen ZnO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, einen CdO-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 300 bis 600 m²/g und ein Porenvolumen (nach der Quecksilberporosymmetrie bestimmt) von 0,3 bis 0,8 cm³/g auf. Vorzugsweise liegt der Druck im Bereich dieses Katalysators bei höchstens 0,9 bar und vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,7 bar. Geeignete Katalysatoren für den ersten Reaktor sind ferner sogenannte SAPO-Katalysatoren, wie sie z. B. in US-A-4524235 und EP-A-0142156 beschrieben sind. SAPO-Katalysatoren sind formselektiv, ihre Hauptbestandteile sind Silicium, Aluminium und Phosphor. Ferner sind Silikalite-Katalysatoren für den ersten Reaktor geeignet, die z. B. in US-A-4061724 beschrieben sind.

Für den zweiten Reaktor sind die oben beschriebenen Zeolith-, SAPO- und Silikalite-Katalysatoren ebenfalls geeignet.

Das aus dem ersten Reaktor kommende Gemisch, das hier als erstes Produktgemisch bezeichnet wird, enthält C₂- bis C₄-Olefine und daneben vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe (C₅₊) sowie in kleineren Mengen weitere Komponenten wie Aromaten und Naphthene. Zusammen mit dem zurückgeführten dritten Produktgemisch, welches aus dem zweiten Reaktor kommt, führt man das gekühlte erste Produktgemisch durch eine Trenneinrichtung. Die Trenneinrichtung kann in an sich bekannter Weise destillativ, adsorptiv, thermisch oder mittels Membranen arbeiten, auch können diese für die Gastrennung oder die Gas-Flüssigkeits-

Trennung bekannten Verfahrensmaßnahmen kombiniert angewandt werden. Aus der Trenneinrichtung zieht man zunächst ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch ab, welches wahlweise auch Butenisomere enthalten kann.

Die Trenneinrichtung liefert ferner einen an den Benzinkohlenwasserstoffen reichen C_{5+} -Strom, den man in Dampfform, gemischt mit Wasserdampf, in den zweiten Reaktor leitet. Hierbei sorgt man für ein Gewichtsverhältnis H_2O : Kohlenwasserstoffe von 0,5 : 1 bis 3 : 1 und eine Temperatur am Eingang des zweiten Reaktors von 380 bis 700°C und vorzugsweise 400 bis 600°C.

Es ist ferner möglich, die Trenneinrichtung so auszugestalten, daß man einen C_4 -Olefine enthaltenden Partialstrom gewinnt, den man als weiteren Produktstrom abzieht oder aber ganz oder teilweise zusammen mit dem C_{5+} -Strom in den zweiten Reaktor leitet. Dieser Partialstrom kann neben C_4 -Olefinen auch noch einen gewissen Anteil an C_3 -Olefinen und eventuell auch C_2 -Olefinen enthalten.

Der zweite Reaktor enthält z. B. eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Zeolith-Katalysator, wobei der Zeolith vom Pentasil-Typ ist und ein Si/Al-Atomverhältnis von 10 : 1 bis 200 : 1 aufweist. Varianten eines solchen Katalysators sind in EP-B-0 369 364 in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben. Die Korngrößen des Katalysators liegen üblicherweise im Bereich von 1 bis 8 mm. Für den Zeolith vom Pentasil-Typ ist es wichtig, daß die Primärkristallite des Aluminosilikats eine enge Körnungsverteilung mit Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 0,9 µm haben. Die BET-Oberfläche des Katalysators liegt üblicherweise im Bereich von 300 bis 600 m²/g und das Porenvolumen (nach der Quecksilberporosymmetrie) beträgt etwa 0,3 bis 0,8 cm³/g. Als Bindemittel zum Zusammenhalten der Primärkristallite wird vorzugsweise Aluminiumoxidhydrat verwendet. Wie bereits erwähnt, können im zweiten Reaktor aber statt dessen auch SAPO- oder Silikalite-Katalysatoren zum Einsatz kommen.

Man arbeitet im zweiten Reaktor bevorzugt bei einem Druck von 0,2 bis 3 bar und zumeist bei 0,6 bis 1,5 bar. Ferner empfiehlt es sich, dafür zu sorgen, daß man dem zweiten Reaktor ein Gemisch zuführt, das möglichst frei von Komponenten ist, die dreifache C-C-Bindungen oder konjugierte Doppelbindungen haben, da sie zu Kohlenstoffablagerungen und so zum vorzeitigen Desaktivieren des Katalysators führen können.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Die Zeichnung zeigt ein Fließschema des Verfahrens.

Methanol wird in der Leitung (1) herangeführt, im Wärmeaustauscher (2) auf Temperaturen von etwa 250 bis 350°C erhitzt und dadurch verdampft. In der Leitung (3) führt man den Methanoldampf zu einem Vorreaktor (4), der eine Schüttung (5) aus einem körnigen Dehydratisierungskatalysator enthält. Als Katalysator kann z. B. Aluminiumoxid verwendet werden, wie es im US-

Patent 4 058 576 beschrieben ist. Im Vorreaktor (4) wird ein Teil des Methanols zu DME und Wasser umgewandelt, das entstehende Gemisch zieht man in der Leitung (7) ab. Durch die Umsetzung im Vorreaktor (4) wird die Wärmeerzeugung im nachfolgenden Röhrenreaktor (8) abgemildert. Deshalb ist der Vorreaktor (4) nicht in allen Fällen erforderlich.

Dem Gemisch der Leitung (7) gibt man durch die Leitung (9) eine dosierte Menge an Wasserdampf zu, der vom Wärmeaustauscher (10) kommt. Kühlwasser zum Erzeugen des Wasserdampfs wird dem Wärmeaustauscher (10) in der Leitung (11) zugeführt. Dem Röhrenreaktor (8) gibt man durch die Leitung (12) ein Gemisch aus Methanol, DME und Wasserdampf auf, dessen Temperatur im Bereich von etwa 250 bis 450°C liegt. Das Gemisch der Leitung (12) weist ein Wasser/Methanoläquivalent-Gewichtsverhältnis von 0,1 : 1 bis 1,5 : 1 und vorzugsweise 0,2 : 1 bis 1 : 1 auf, dabei ist ein Mol DME = 2 Mol Methanoläquivalent. Im Röhrenreaktor (8) ist der Katalysator in zahlreichen Röhren angeordnet, die üblicherweise eine Länge von 1 bis 5 m und einen inneren Durchmesser von 20 bis 50 mm haben. Für die Umsetzung von Methanol und DME zu den gewünschten niederen Olefinen ist einerseits eine gute Kühlung des Katalysators und andererseits ein unteratmosphärischer Druck im Katalysatorbereich von 0,1 bis 0,9 bar und vorzugsweise 0,2 bis 0,7 bar zu empfehlen. Die indirekte Kühlung des Katalysators, der in den Röhren angeordnet ist, erfolgt bevorzugt durch ein Salzbad (vergleiche EP 0 448 000 B1). Als Alternative zum Röhrenreaktor (8) ist der Einsatz eines Wirbelschicht-Reaktors mit indirekter Kühlung des Wirbelbettes aus Katalysator-Granulat möglich.

Im Reaktor (8) liegen die Temperaturen im Katalysatorbereich bei 280 bis 570°C und vorzugsweise bei mindestens 300°C. Ein Produktgemisch, das hier als "erstes Produktgemisch" bezeichnet wird, verläßt den Reaktor (8) durch die Leitung (20), wird zunächst im Wärmeaustauscher (10) gekühlt, strömt dann durch die Leitung (21) zum zweiten Wärmeaustauscher (2) zur weiteren Kühlung und tritt dann durch die Leitung (22) zusammen mit dem Gemisch der Leitung (23) in die Trenneinrichtung (24) ein. Die Trenneinrichtung ist, wie oben erwähnt, in an sich bekannter Weise ausgestaltet. Man zieht aus ihr durch die Leitung (25) ein zweites Produktgemisch ab, welches hauptsächlich aus den erwünschten C_2 - bis C_4 -Olefinen besteht und üblicherweise einen Propylen-Gehalt von mindestens 40 Gew.-% aufweist. Eine wasserhaltige Fraktion zieht man in der Leitung (26) ab, und eine gasförmige Fraktion wird in der Leitung (27) aus dem Verfahren entfernt. Es kann ferner zweckmäßig sein, in der Trenneinrichtung einen an C_4 -Olefinen reichen Partialstrom (28a) zu erzeugen. Diesen Partialstrom kann man getrennt abführen oder aber ganz oder teilweise durch die gestrichelte Leitung (28b) dem Strom der Leitung (28) zumischen.

In der Trenneinrichtung (24) fällt ein C_{5+} -Strom an, der vor allem aus Benzinkohlenwasserstoffen besteht

und den man in der Leitung (28) abführt. Diesem Strom mischt man in der Leitung (29) in dosierter Menge Wasser zu und führt das Gemisch durch einen gefeuerten Erhitzer (30), um es dann in der Leitung (31) mit einer Temperatur von 380 bis 700°C und vorzugsweise 400 bis 600°C in den zweiten Reaktor (32) zu leiten. Dieser zweite Reaktor enthält z. B. die bereits beschriebene Schüttung aus einem körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysator. Der Katalysator ist in der Lage, die herangeführten Olefine zu spalten und bevorzugt Moleküle mit 2,3 und 4 C-Atomen zu bilden. Auf diese Weise besteht der in der Leitung (34) abgezogene Strom, der hier als "drittes Produktgemisch" bezeichnet wird, vor allem aus Propylen, und der summierte Gehalt an Ethylen, Propylen und Butenisomeren beträgt mindestens 60 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des in der Leitung (31) herangeführten Einsatzgemisches. Die Temperatur des dritten Produktgemisches ist üblicherweise 20 bis 80°C niedriger als die Temperatur des durch die Leitung (31) in den Reaktor (32) eintretenden Gemisches.

Die Umsetzung im Reaktor (32) erfolgt vorzugsweise adiabatisch, so daß die Temperatur des umzusetzenden Gemisches beim Durchströmen der Schüttung (33) sinkt. Dadurch ist die Temperatur in der Leitung (34) um 20 bis 80°C und zumeist 30 bis 50°C niedriger als die Eingangstemperatur in der Leitung (31). Im Reaktor (32) werden üblicherweise 80 bis 100 Gew.-% der Olefine umgesetzt, die im Gemisch der Leitung (31) herangeführt werden.

Im Kühler (35) wird das Gemisch der Leitung (34) auf Temperaturen von etwa 50 bis 100°C gekühlt, und dieses Gemisch wird dann durch die Leitung (23) in der bereits beschriebenen Weise zur Trenneinrichtung (24) geführt.

Beispiel:

Im Labormaßstab wird mit einer Apparatur gearbeitet, die prinzipiell der Zeichnung entspricht. Die folgenden Daten beziehen sich auf 1 kg Methanol, das mit 240°C in den Vorreaktor (4) eintritt. Der Reaktor (4) enthält einen Dehydratisierungskatalysator auf der Basis von Gamma-Aluminiumoxid, er wird pro kg mit 2 kg/h Methanol beaufschlagt. 67% des Methanols werden im Reaktor (4) zu Dimethylether und Wasser umgesetzt. Dem Gemisch der Leitung (7) gibt man 0,5 kg Wasserdampf zu und führt es mit einer Eintrittstemperatur von 440°C in den Röhrenreaktor (8). Eine Salzsäure dient im Reaktor (8) als Kühlfülligkeit, der Katalysator ist der in EP 0 448 000 B1 beschriebene Zeolith vom Pentasil-Typ mit einem Alkaligehalt von 100 ppm und einem ZnO- und CdO-Gehalt von jeweils 0,05 Gew.%, die BET-Oberfläche beträgt 400 m²/g und des Porenvolumens 0,5 cm³/g. Der Druck am Reaktor-Eintritt ist auf 0,5 bar und die Temperatur des Kühlmittels ist auf 440°C eingestellt. Pro kg Katalysator und pro Stunde werden dem Reaktor (8) 1,5 kg Gemisch aus der Lei-

tung (12) zugeführt.

Die Trenneinrichtung (24) ist als üblicher 3-Phasen-Abscheider ausgeführt, man erhält ein wässriges Kondensat, eine flüssige organische Phase und eine Gasphase. Das Kondensat, das in einer Menge von 1,06 kg anfällt, enthält nur sehr geringe Mengen an Alkoholen und Ketonen, der Methanolumsatz ist größer als 99,9%. Die flüssige Phase und die Gasphase wiegen zusammen 0,44 kg, zusammengenommen bestehen sie aus

C ₁ - C ₄ - Paraffine	5,1 Gew.%
Ethylen	6,8 Gew.%
Propylen	44,4 Gew.%
Butenisomere	23,9 Gew.%
Benzin	19,8 Gew.%

Die Gasphase wird auf 1,3 bar komprimiert und die dabei gebildete Flüssigkeit mit dem Benzin gemischt. Man erhält so 112 g Benzinfraction (C₅₊) mit folgender Zusammensetzung:

C ₅₊ - Paraffine	35,1 Gew.%
Naphthene	6,9 Gew.%
Aromaten	8,0 Gew.%
Butene	13,4 Gew.%
Pentene	21,5 Gew.%
Hexene	10,1 Gew.%
Heptene	5,0 Gew.%

Dieses C₅₊-Gemisch wird verdampft, mit 166 g Wasser versetzt und auf 500°C erhitzt in einen Schachtreaktor (32) geleitet. Der Schachtreaktor enthält den gleichen Katalysator wie der Reaktor (8), der Druck am Austritt des Reaktors (32) wird auf 1,3 bar eingestellt. Pro kg Katalysator werden 1,5 kg/h C₅₊-Gemisch über den Katalysator geleitet. Die Temperatur des in der Leitung (34) abgezogenen Gemisches beträgt 468°C, der organische Anteil dieses Gemisches besteht aus

Ethylen	5,6 Gew.%
Propylen	20,1 Gew.%
Butene	11,5 Gew.%
Brenngas (C ₄)	5,1 Gew.%

(fortgesetzt)

Benzin (C ₅₊)	57,7 Gew.%
---------------------------	------------

Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Erzeugen von niederen Olefinen mit 2 und 3 C-Atomen im Molekül durch Umsetzen eines Methanol- und/oder Dimethyletherdampf und Wasserdampf enthaltenden Reaktionsgemisches in einem ersten Reaktor an einem ersten formselektiven Katalysator bei Temperaturen im Katalysatorbereich von 280 bis 570°C und einem Druck im Katalysatorbereich von 0,1 bis 1 bar, wobei man aus dem ersten Reaktor ein C₂- bis C₄-Olefine und Benzinkohlenwasserstoffe (C₅₊) enthaltendes erstes Produktgemisch abzieht, welches gekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man das gekühlte erste Produktgemisch durch eine Trenneinrichtung führt und ein zweites, Ethylen und Propylen enthaltendes Produktgemisch abzieht und getrennt davon einen an den Benzinkohlenwasserstoffen reichen C₅₊-Strom erhält, daß man den C₅₊-Strom verdampft und mit Wasserdampf mischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis H₂O : Kohlenwasserstoffe von 0,5 : 1 bis 3 : 1 einstellt, daß man das wasserdampfhaltige Gemisch als Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur von 380 bis 700°C in einen zweiten Reaktor leitet, der einen zweiten formselektiven Katalysator enthält, daß man aus dem zweiten Reaktor ein drittes Produktgemisch abzieht, dessen summierter Gehalt an Propylen und Butenisomeren mindestens 50 Gew.-% der olefinischen Bestandteile des dem zweiten Reaktor zugeführten Einsatzgemisches beträgt, und daß man das dritte Produktgemisch kühlt und mindestens teilweise in die Trenneinrichtung führt. 10 15 20 25 30 35
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Trenneinrichtung einen C₄ - Olefine enthaltenden Partialstrom abtrennt. 40
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktor ein Röhrenreaktor ist. 45
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man im zweiten Reaktor bei einem Druck von 0,2 bis 3 bar arbeitet. 50
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß das dem ersten Reaktor zugeführte Reaktionsgemisch ein Gewichtsverhältnis Wasser/Methanol oder Wasser/Methanoläquivalente von 0,1 : 1 bis 1,5 : 1 aufweist. 55

